

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Füüsika Instituut

Karmo Peetermann

**VALGUSE MUUNDAMINE AATOMKIHTSADESTAMISE
MEETODIL VALMISTATUD $\text{HfO}_2\text{:Pr}$ KILEDES**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika

Juhendajad:
Jaan Aarik, emeriitprofessor
Laurits Puust, MSc
Lauri Aarik, PhD

Tartu 2020

Valguse muundamine aatomkihtsadestamise meetodil valmistatud $\text{HfO}_2\text{:Pr}$ kiledes

Valgusdiodid ehk LED on muutunud enimkasutatud valgusallikaks maailmas. Tüüpilistel valgetel LED lampide puudujäägiks on see, et nende kiirguspektrites puudub tugev punase valguse komponent, mistõttu valguse kvaliteet on halb. Lõputöö eesmärk oli uurida aatomkihtsadestamis meetodil valmistatud $\text{HfO}_2\text{:Pr}$ kilede fotoluminestsentsi sõltuvust koostisest ja kristallstruktuurist ning kilede muutust lõõmutamisel. Töö käigus leiti, et fotoluminestsents sõltub tugevalt praseodüümi kontsentratsioonist aines, kusjuures tugevaim kiirgus saadakse kui praseodüümi osakaaluks 7-10 % metalli aatomite kogu hulgast. Samuti on märgata, et tugevaimatel fotoluminestsentsi kiirgajates on domineerivaks kuubiline faas. Lõõmutusega on võimalik muuta aine kristallilisemaks, tõstes fotoluminestsentsi intensiivsust.

Märksõnad: Fotoluminestsents, valguse konverter, praseodüüm
CERCS: P260, T150

Light conversion in $\text{HfO}_2\text{:Pr}$ films made with atomic layer deposition method

Light emitting diode (LED) has become one of the most used light sources in the world. White LED's have a shortcoming, their emission spectrum doesn't have a strong red light component, which reduces the quality of the light. We studied the photoluminescence dependence to the composition and the crystal structure of $\text{HfO}_2\text{:Pr}$ films, which were made by atomic layer deposition method. Also we studied the effects of annealing on the crystal structure and photoluminescence. A strong correlation was found between photoluminescence and concentration of praseodymium, where the strongest emission spectrum was achieved when the praseodymium share was at 7-10% out of all of the metal atoms in the film. Also it was noticed that the strongest photoluminescence emitters were dominated by cubic phase. With annealing it is possible to raise the crystallinity of the film and also make the photoluminescence stronger.

Keywords: Photoluminescence, light converter, praseodymium
CERCS: P260, T150

Sisukord

Sissejuhatus	5
1 Kirjanduse ülevaade	7
1.1 Luminofoorid	7
1.2 Hafniumdioksiid	8
1.3 Praseodüüm	8
1.4 Aatomkihtsadestamine	9
1.5 Aparatuur ja mõõtmismeetodid	10
1.5.1 Röntgendifraktsioonanalüüs	10
1.5.2 Röntgenfluorestsents	10
1.5.3 Spektroskoopiline ellipsomeetria	11
1.5.4 Luminestsents	13
1.5.5 Kilede läbilaskvus	14
2 Eksperimendi kirjeldus	15
2.1 Nanokilede valmistamine	15
2.2 Lõõmutamine	16
2.3 Kilede analüüs	16
3 Tulemused ja arutelu	18
3.1 Fotoluminestsents	18
3.2 Koostised ja struktuur	21
3.3 Läbilaskvuste analüüs	22
3.4 Värvus	23
3.5 Lõõmutuse mõju	24
3.6 Fotoluminestsents 457 nm lainepikkusel	28
4 Kokkuvõte	29
Tänuavaldused	30

Kirjandus	31
A Lisa 1. HfO₂:Pr kilede mõõtetulemused	33
Lihtlitsents	35

Sissejuhatus

Kõikjal meie ümber võib leida erinevaid elektromagnetkiirguse kiirgajaid. Alati aga ei pruugi nende emiteeritud kiirguse energiad olla sobilikud huvi pakkuva rakenduse jaoks. Selle parandamiseks oleks vaja ebasobilik energia ümber muundada. Üks võimalikke viise selle tegemiseks on kasutada fotoluminestsentsil põhinevaid kiirguse muundureid. Viimaseid võib leida tänapäeval erinevates rakendustes alustades meditsiinist ja lõpetades agronoomiaga. [1-6]

Valgusdiodid ehk LED (ing k. *Light-emitting diode*) töötab kasutades elektroluminestsentsi efekti: elektronide rekombineerumisel aukudega kiirgatakse pooljuhtmaterjalis energia, mis on määratud keelutsooni laiusega. Antud kiirguse olemusest tulenevalt on kiiratud footonite energia väga kitsa spektraallaiusega, mistõttu inimesele sobiva valge valgusallika valmistamiseks on vaja kiiravat valgust konverteerida [1]. Selleks kaetakse LED-i pind sobiva valguse muunduriga ehk luminofooriga, mis fotoluminestsentsi efekti kasutades konverteerib osa LED-i poolt kiiratud kiirgusest [2]. Erinevaid valgusemuundureid koos kasutades on võimalik valmistada efektiivseid valgusallikaid, mida saab kasutada otstarveteks, mis nõuavad spetsiifilise kiirgusspektriga valgusallikaid [3,4].

Valguse muundurite valmistamiseks kasutatakse tihti haruldasi muldmetalle, kuna nende fotoluminestsentsi spektrid on võrreldes teiste elementidega suhteliselt suure intensiivsusega ja teravate piikidega [3]. Samas on neid aga keeruline ergastada, kuna vajaminev kiirgus peab olema väga täpse footonite energiaga. Seetõttu on tehniliselt kergem ümbritseda aatomid kiirgust hästi neelava ainega, mis kannaks üle energiat haruldaste muldmetalli aatomitele. Selleks, et võimalikult palju aine poolt neelatud energiast jõuaks haruldaste muldmetallide aatomiteni, on võimalik varieerida ainet ennast kui ka selle struktuuri. Hea meetod ülipeenete struktuuride valmistamiseks on aatomkihtsadestamine (AKS), mille peamiseks eeliseks võrreldes teiste kasutatavate sadestus meetoditega on võimalus kontrollida materjali sünteesi aatomkihi tasemel. [4]

Käesoleva töö eesmärk oli uurida aatomkihtsadestatud $\text{HfO}_2\text{:Pr}$ kilede fotoluminestsentsi ja selle sõltuvust kilede koostisest ja kristallstruktuurist. Samuti selgitada välja lõõmutamise mõju kilede kristallstruktuurile ja fotoluminestsentsile.

Autori panus töö valmimisse oli fotoluminestsentsi ja läbilaskvuste mõõtmiste läbiviimine ning mõõtmistulemuste analüüs läbitöötatud kirjanduse abil. Samuti abistas autor objektide lõõmutuse läbiviimisel.

Peatükk 1

Kirjanduse ülevaade

1.1 Luminofoorid

Efektiivseks valguse konverteerimiseks peab valguse konverter kiirgama vaid elektromagnetkiirguse spektri osa, mis on vajalik antud olukorras. Inimene suudab tajuda valgust lainepikkuste vahemikus 380 kuni 760 nanomeetri, mis on kitsas võrreldes tüüpilise musta keha kiirguriga nagu hõõglamp ja halogeenlamp. Musta keha kiirgurid kiirgavad tugevalt ka suurtematel lainepikkustel kui 760 nanomeetrit, mistõttu on efektiivsus valgusallikana madal. [1]

Kasutades LED tehnoloogiat on võimalik valmistada väga efektiivne valgusallikas. Küll aga lihtsamaid LED-idel põhinevad valgusallikad on liiga kitsa spektrivahemikuga, mistõttu ei ole võimalik saavutada valget valgusallikat. Seetõttu kasutatakse luminofoori, mis neelab osa esialgsest kiirgusest ja konverteerib selle ümber laiemasse spektrivahemikku. [1]

Luminofoori tööpõhimõte põhineb fotoluminestsentsil. Pealelangev kiirgus neelatakse luminofoori poolt, mille arvelt viiakse elektrone ergastunud seisundisse. Ergastunud seisund ise aga ei ole stabiilne, mistõttu elektronid relakseeruvad peagi tagasi algsele staadiumisse ja selle tulemusena vabaneb energia. Osa sellest energiast läheb luminestsentsi käigus kaduma soojuseks, mistõttu vabanev kiirgus on enamasti madalama energiaga. [5]

Efektiivse luminfoori valmistamiseks kasutatavad materjalid peaksid omama võimalikult intensiivset kiirgusspektrit koos mitte liiga laia spektrivahemikuga. Häid tulemusi on näidanud haruldased muldmetallid ehk lantanoidid. Lantanoidide luminestsentsi spektrid on väga teravate piikidega, mille spektraalne positsioon on vähe mõjutatud aatomeid ümbritsevast maatriksist. Lantanoidide eripära tuleneb elektronkihtide positsioonidest, kus 4f orbitaal on varjestatud 5s ja 5p orbitaalide poolt. Kuigi 5s ja 5p orbitaalid paiknevad aatomituumast kaugemal kui 4f, on antud orbitaalidel madal energiatase, mistõttu ergastamine ja kiirgamine toimub 4f orbitaalist.

Varjestuse tõttu luminesentsi spekter sõltub nõrgalt ümbritsevast maatriksist. [5]

1.2 Hafniumdioksiid

Hafniumdioksiid (HfO_2) on laialdaselt uuritud dielektriline materjal, millel on lai keelutsoon, suur murdumisnäitaja ja mis on termiliselt stabiilne. Lisaks on HfO_2 tänu laiale keelutsoonile läbipaistev kogu nähtavas spektrivahemikus ja lähi-UV piirkonnas. Seetõttu leidub HfO_2 kasutusala elektroonikas kui ka optilistes lahendustes [6]. HfO_2 on uuritud ka kui võimalikku põhiainet haruldaste muldmetalli ioonidele valgusmuundurite valmistamiseks. Uuritud on HfO_2 dopeerimist Er^{3+} -ga [7], kus on leitud, et HfO_2 sobib hästi antud otstarbeks.

Puhas HfO_2 esineb peamiselt mitmes kristallilises faasis. Neist kõige stabiilsem normaalingimuste juures on monokliin faas ja kõrgemate temperatuuride juures saavad stabiilsemaks kuubiline ja tetragonaalne faas. Ortorombilist faasi on leitud HfO_2 dopeerimisel erinevate lisanditega (näiteks Si, Al või Gd). Normaalingimustel on võimalik ka stabiliseerida tetragonaalne ja kuubiline faas, kui lisada struktuuri maatriksisse haruldaste muldmetallide ioone. Näiteks on demonstreeritud tetragonaalse faasi esinemist HfO_2 kiledest, mis on dopeeritud Ce^{3+} -i ja La^{3+} -ga. [7]

Hafniumile väga sarnane element on tsirkoonium (Zr) olles sama grupi element ja omades sama palju valentselektrone. Lisaks on keemilistelt omadustelt tegu väga sarnaste elementidega, mistõttu kahe aine eraldamine on keeruline. Kahest elemendist on Zr palju odavam, mistõttu seda on rohkem uuritud. Küll aga omab Hf kõrgemat sulamispunkti ning on peaaegu kaks korda tihedam. Seetõttu on Hf hea termiliste neutronite neelaja, mistõttu seda kasutatakse tuumajaamades kontrollvarrastes. Zr selle vastu aga on väga halb termiliste neutronite neelaja. [8]

1.3 Praseodüüm

Probleemiks luminofoorides on olnud nõrk fotoluminesentsi intensiivsus spektri punases piirkonnas [1]. Inimsilm on kohanenud musta keha kiirgusega, millel on ühtlane jaotus üle kogu nähtava spektri vahemiku. Kui kasutada valgusallikat, mille kiirgav spekter on ebaühtlane, muutub objekti värv tihtilugu tuhmimaks. Valguse kvaliteedi hindamiseks kasutatakse CRI-d (ingl. k. *Color Rendering Index*), mis kirjeldab valgusallikate mõju erinevatele värvidele võrreldes tõeliste värvidega loomuliku valguse käes. CRI skaala on 0-st kuni 100-ni, kusjuures väärtusega 100 hinnatakse päevavalgust. Tüüpilistel LED lambidel on CRI väärtused 60-80. [2]

Praseodüüm (Pr) on lantanoid, mistõttu sellel on haruldastele muldmetallidele tüüpilised

omadused, sh suhteliselt tugev ja eripärane luminescents. Pr-i puhul on aga huvipakkuv luminescentsi värvus. Pr kiirgab efektiivselt spektri punases osas, mistõttu see element võib pakkuda lahenduse valgusallikate kiirguse punase komponendi intensiivsuse suurendamiseks. [9]

1.4 Aatomkihtsadestamine

Aatomkihtsadestamise (AKS) meetod on keemilise aurufaassadestamise üks alaliike, kus kile kasv põhineb iseküllastuvatel gaas-tahkis reaktsioonidel ning materjalide sünteesimisel kasutatakse tavaliselt kahte või enam erinevat lähteainet.

Sadestus koosneb tsüklilistest osadest, kus üks tsükkel koosneb tavaliselt neljast sammust: 1) esimese lähteaine suunamine kasvatuskambrisse, 2) kasvatuskambrri puhastamine, 3) teise lähteaine suunamine kasvatuskambrisse, 4) kasvatuskambrri puhastamine. Antud sammuline ehitus lubab kasutada lähteainete jaoks tugevasti reageerivaid aineid, sest lähteained ei puutu kokku gaasifaasis. Tugevasti reageerivad lähteained lühendavad aega, mis on vajalik iseküllastumise saavutamiseks. Piisavalt lühike iseküllastumise aeg on tähtis mõistliku kasvatuskiiruse saamiseks. Kuna tegu on iseküllastuva protsessiga, siis ühe lähteaine suunamisel kasvatuskambrisse sadestub pinnale maksimaalselt üks monokiht lähteainet, sest lähteaine ei reageeri iseendaga. Teise lähteaine suunamisel kasvatuskambrisse reageerib teine lähteaine pinnale sadestunud kihiga, kattes pinnakihi uuesti maksimaalselt ühe monomolekulaarse paksuse kihiga. Kahe sadestumise vahel on alati puhastuse pulss, mille käigus eemaldatakse kasvatuskambrist kogu üleliigse aine. [10]

Tänu sellisele iseküllastuvale kasvamise mehhanismile on võimalik kontrollida sadestatavate kilede paksust aatomkihi täpsusega ja täpselt kontrollida dopeeringu sisaldust kui ka jaotust kasvatatud kiles. Dopeeringu lisamiseks teostatakse kindlaks määratud arvu tsükleid põhiainet tsüklite järele. Kahest erinevate lähteainetega tsüklitest koosnevat skeemi nimetatakse ka supertsükliks, mida korratakse soovitud arv kordi. [11]

AKS meetodi jaoks kasutatavad lähteained peavad olema termiliselt stabiilsed ja omama temperatuuri vahemikku, millel reaktsioon pinnaga on iseküllastuv. Samas peab aga lähteaine reageerima pinnaga piisavalt kiiresti, et oleks võimalik saavutada küllastus sekundite jooksul. Kui küllastuse saavutamise aeg on liiga pikk, muutuks kilede sadestamine liiga aeganõudvaks ja ebapraktiliseks [10]. Veelgi ei tohi lähteaine reageerimisel sadestatud kile või alusmaterjaliga tekitada soovimatuid reaktsiooniprodukte [12].

AKS meetodiga on võimalik kasvatada väga erinevaid anorgaanilisi materjale s.h. oksiide, nitraate ja sulfiide. Kõige laialdasemalt uuritud ja huvipakkuvaimad ained on olnud oksiidid tänu võimalusele rakendada neid optikas ja elektroonikas. [4]

1.5 Aparatuur ja mõõtmismeetodid

1.5.1 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioon (XRD) on röntgenkiirte elastne hajumine aatomitelt, mis asetsevad perioodilises maatriksis. Monokromaatse röntgenkiirguse korral tekib hajumise käigus interferents. Kui hajunud kiired on samas faasis, on tegemist konstruktiivse interferentsiga ning laine liidetakse. Kui aga kiired asuvad vastasfaasis, toimub destruktiivne interferents ehk lained kustutavad üksteist. Difraktsiooni kirjeldamiseks kasutatakse Braggi seadust, mis avaldub kujul

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1.1)$$

kus n on täisarv, mis kirjeldab interferentsi järku, λ on röntgenkiirguse lainepikkus, d kristalltasapinna karakteristiklik kaugus ja θ nurk pealelangeva röntgenkiire ja pinna vahel. Mõõtes kindlal lainepikkusel nurka θ on võimalik teha kindlaks kristallpindade vaheline kaugus d iga kristallograafilise faasi jaoks. [13]

Tundmatute ainete tuvastamiseks koostatakse difraktogramm, mis kujutab endast intensiivsuse sõltuvust nurgast. Tulemusi tuntud materjalide difraktogrammidega võrreldes on võimalik teha kindlaks uuritavas materjalis esinevad kristallograafilised faasid. [13]

Ideaalse kristalli korral oleksid difraktsioonijooned väga kitsad. Kui aga kristalliitide mõõtmed vähenevad alla 100 nm, siis jooned laienevad, sest interferentsi tekitavate paralleelsete aatomtasandite arv hakkab oluliselt vähenema. Kristalliitide suurust on võimalik leida joonte lausest Scherrer'i võrrandiga

$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1.2)$$

kus $\langle L \rangle$ on kristalliidi pikkus peegeldava pinna normaali suhtes, λ röntgenkiirguse lainepikkus, β piigi laius, θ nurk kiire ja peegeldava pinna vahel ja K konstant, mida tavaliselt võrdsustatakse ühikväärtusega. Antud valem ei suuda anda väga usaldusväärset tulemust, sest difraktsioonijooone laius sõltub veel ka teistest muutujatest nagu kristalliitides olevate mehhaaniliste pingete suurus või defektide kontsentratsioon [13].

1.5.2 Röntgenfluorestsents

Röntgenfluorestsents (XRF) on mõõtmismeetod, mida kasutatakse aines sisalduvate elementide tuvastamiseks. Antud meetod kasutab ära karakteristikliku röntgenkiirgust, mis tekib, kui proovile

langev röntgenkiirgust lööb aatomist välja sisekihi elektroni. Vabanenud auk täidetakse välimise kihi elektroniga. Kuna aatomi elektronil on sisekihis madalam energia kui välimises, kiiratakse antud protsessis kiirgus, mida nimetatakse karakteristiklikuks röntgenkiirguseks. Antud kiirgus sõltub aatomi ehitusest, mistõttu on erinevatel elementidel erinev kiirgusspekter. Ühel elemendil on mitu karakteristikliku röntgenkiirguse joont, sest iga erinev üleminek annab kindla joone. Seetõttu on karakteristikliku röntgenkiirguse spektrist võimalik tuvastada mõõdetud objekti keemilist koostist. [14]

Kvantitatiivseks mõõtmiseks on vaja leida ergastava kiirguse intensiivsus kiiratava intensiivsusest. Selleks kasutatakse kahte erinevat meetodit. Esimene võimalus on kasutada kalibratsioonikõverat, kus tuleb mõõta mitmeid erineva teadaoleva kontsentratsiooniga proove ja seeläbi leida sõltuvus. Teine võimalus on kasutada teoreetilisi arvutusi. Viimase meetodi puhul on aga tähtis, et mõõdetava proovi kõigi elementide tüübid ja omadused on teada. [14]

XRF meetodiga on võimalik uurida üksnes mõõdetava proovi pinda, kuna karakteristikliku röntgenkiirgust on võimalik kiirata üksnes pinnalähedastest kihtidest. Antud paksust iseloomustatakse kriitilise läbimise sügavusega, mida defineeritakse kui proovi paksust, millest pärineb 99% karakteristiklikust röntgenkiirgusest. Antud kriitiline aine paksus jääb enamasti vahemikku 10-1000 μm . Tuleb aga meeles pidada, et enamus karakteristiklikust kiirgusest tuleneb vahetule pinnakihi, kusjuures umbes 90% karakteristiklikust röntgenkiirgusest pärineb poolest kriitilisest paksusest. Seetõttu ei ole võimalik mõõta heterogeenseid aineid, mille paksus ületab kriitilist läbimise sügavust. [14]

XRF on kiire meetod keemilise koostise määramiseks. Mõõtmine on mitteinvasiivne ning proovi suhteliselt vähe kahjustav, mistõttu XRF-i kasutatakse laialdaselt ka väljaspool teadustööd. XRF meetod on üks peamisi meetodeid kvaliteedikontrolliks terase-, tsemendi- ja õlitööstuses. Veelgi leiab kasutust antud meetod arheoloogias, geoloogias ja kriminalistikas tundmatute objektide tuvastamisel. [15]

1.5.3 Spektroskoopiline ellipsomeetria

Spektroskoopiline ellipsomeetria (SE) arvestab mõõtmisel elektromagnetlaineline polarisatsiooni muutust peegeldusel või uuritava materjali läbimisel. Ellipsomeetrilistel mõõtmistel mõõdetakse erinevusi pinnale langeva ja sealt peegeldunud valguse polarisatsioonis [16]. SE on väga populaarne meetod õhukeste kilede uurimiseks, sest sellel meetodil on väga suur tundlikkus (alla nanomeetri) ja täpsus. Meetodi suureks eeliseks on see, et mõõtmisi saab teostada väga erinevates keskkondades: õhus, vaakumis, vedelikus või kontrollitud gaasikeskkonnas. SE mitmekülgsus tuleneb antud meetodi olemusest, mistõttu mõõtmiseks peab ainult valgus läbima vahemaa proovi ja detektori vahel. Seetõttu kasutatakse antud meetodit toidutööstuses kvaliteedikontrolliks,

materjalide sünteesi- ja söövituspotsesside uurimiseks, mitmekihiliste struktuuride mõõtmiseks ning tahkiskilede kasvukiiruste ja omaduste reaajaliseks uurimiseks kilede kasvu käigus. SE mõõtmised toimuvad murdosasekundite jooksul, mistõttu on võimalik uurida ka suhteliselt kiiresti kulgevaid potsesse [17].

Meetodi põhimõte

Valgus on elektromagnetlaine, mida kirjeldatakse kahe risti oleva vektoriga: \vec{E} , elektrivälja amplituud, ja \vec{H} , magnetvälja tugevus. Antud elektromagnetlaine energiavoo suund on kirjeldatud Poyntingi vektoriga, mis on defineeritud parema käe reegli järgi kui $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$. Elektromagnetlaine liikumist ruumis z telje suunas kirjeldatakse läbi elektrivälja amplituudi muutumise ajas valemiga

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(kz - \omega t + \delta), \quad (1.3)$$

kus \mathbf{E}_0 on elektrivälja amplituud ajahetkel $t = 0$, k on lainearv, ω nurkkiirus ja δ faasivahe. Vektorit \mathbf{E}_0 saame kirjeldada kui kahe komponendi superpositsioonina. Valides antud komponendid risti üksteisega, saame

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_x &= \mathbf{E}_{0x} \cos(kz - \omega t + \delta_x), \\ \mathbf{E}_y &= \mathbf{E}_{0y} \cos(kz - \omega t + \delta_y). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Ajas muutuvat \mathbf{E} vektori orientatsiooni muutust laine liikumissuunas olevas tasandis nimetatakse polarisatsiooniks. Valgus võib olla lineaarselt-, elliptiliselt-, ringpolariseeritud või polariseerimata. [16]

SE mõõdab polarisatsiooni muutust, mis tekib, kui valguskiir peegeldub proovilt või läbib seda [17]. Peegelduva valguse jaoks muutus polarisatsioonis, ρ , kirjeldatakse kahe väärtusega, Ψ ja Δ :

$$\rho = \tan(\Psi) \exp(-i\Delta) = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s}, \quad (1.5)$$

Kus Ψ on peegeldunud amplituudide suhe ja Δ faasi erinevus peegeldusel. Polarisatsiooni erinevus tuleneb elektrivälja langemistasapinna suhtes paralleelse ja risti oleva komponendi peegelduste erinevusest. Erinevuse selgitamiseks muudetakse objektile langev valgus lineaarselt polariseerituks [17].

SE lubab mõõta kahte suurst: faasi erinevust kahe risti oleva elektrivälja komponendi E_p ja E_s vahel ning nende amplituudide suhet. Antud suurused väljenduvad valemitega

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}, \quad \Psi = \frac{r_p}{r_s}, \quad (1.6)$$

kus r_p ja r_s on Fresnseli koefitsiendid valguse komponentide p ja s jaoks. Suurused r_p ja r_s arvestavad vaid ühte interferentsi kahe keskkonna (murdumisnäitajaga N_0 ja N_1) vahel:

$$r_{01p} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| e^{i\delta_{rp}} = \frac{N_1 \cos \Delta_0 - N_0 \cos \Delta_1}{N_1 \cos \Delta_0 + N_0 \cos \Delta_1}. \quad (1.7)$$

SE mõõtmised toimuvad enamasti korraga paljudel erinevatel lainepikkustel või nurkade all, mis suurendab andmehulka, mida on võimalik ühe mõõtmisega saada [17].

1.5.4 Luminestsents

Luminestsentsiks nimetatakse kõiki nähtusi valgusega, mis ei ole soojuslikku päritolu. Luminestsentsi klassifitseeritakse vastavalt selle tekke järgi, kusjuures kõige tavalisemad liigid on fluorestsents ja fosforesents. Luminestsentsi võib tekitada materjalis neeldunud elektromagnetkiirgus, mille korral kasutatakse mõistet fotoluminestsents. Neeldunud energiaga tõstetakse sõltuvalt aine aatomi, molekuli või nanostruktuuri elektronid põhiseisundist ergastunud seis. Ergastatud seisunditest relakseeruvad elektronid tagasi põhiseisundisse, kiirates ülejäänud energia. [18]

Kiiratud valguse footoni energia on enamasti madalam kui ergastava valguse footoni oma. Sellist erinevust ergastava ja kiiratud footoni energiates tuntakse kui Stokesi nihet. Keelutsooni laius määrab ära energia, mis on vaja elektronide ergastamiseks pooljuhis. Kui footoni energia on väiksem, siis ergastamist ei toimu. Kui aga neeldunud footoni energia on suurem keelutsooni laius, siis energia, mis jääb elektroni ergastamiseks vajaliku tasemeni üle, muudetakse soojuseks. Peale neeldumist elektron relakseerub tagasi algsele olekusse, mille arvelt vabaneb energia luminestsentsi kiirgusena. Kuna keelutsooni laius määrab ära luminestsentsi, siis on antud kiirgus võrreldes musta keha kiirgusega väga kitsa spektriga. [18]

Luminestsents on seotud otseselt aatomi ja aatomstruktuuride ülesehitusega. Luminestsentsi spektrit analüüsides on võimalik leida antud ainele iseloomulikud energia üleminekud ja selle kaudu identifitseerida ainet ning saada infot proovi struktuuri kohta. [18]

1.5.5 Kilede läbilaskvus

Õhukeste kilede optilisel uurimisel on üheks huvipakkuvaks meetodiks läbilaskvuste mõõtmine. Läbilaskvusest on võimalik leida kile paksus ja murdumisnäitaja sõltuvus lainepikkusest. [19]

Kahe homogeense läbipaistva dielektriku piirpinnale langev valguskiir jaguneb murdunud ja peegeldunud kiireks. Fresneli valemitest leiame, et pealelangeva ja peegeldunud lainete elektrivälja amplituudid sõltuvad keskkondade murdumisnäitajatest ja kiire langemisnurgast. Kui pealelangev kiirgus on risti pinnaga, siis on võimalik leida murdumisnäitajad valemiga

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{n_i - n_t}{n_i + n_t}, \quad (1.8)$$

kus E_r on peegeldunud ja E_i pealelangeva laine elektrivälja amplituud, n_i väliskeskkonna ja n_t dielektriku murdumisnäitaja. [19]

Uuritava katsekeha puhul, mis koosneb kahest erineva murdumisnäitajaga ainest, peegeldub valgus ka erinevate ainete piirpinnalt. Peegeldunud valguskiire osa jõuab uuesti katsekeha välispinnale, kus valguskiir taaskord jaguneb murdunud ja peegeldunud kiireks. Seetõttu katsekehalt tagasipeegeldunud valguskiired summeeruvad. Juhul, kui uuritava kile paksus on palju väiksem valguse koherentsipikkusest, interfereeruvad tagasipeegeldunud valguskiired. [19]

Interferents sõltub murdumisnäitajast, neeldumiskoeffitsendist ja kile paksusest, mistõttu on võimalik need muutujad leida läbilaskvus- ja peegeldusspektrite analüüsimisest. [19]

Peatükk 2

Eksperimendi kirjeldus

2.1 Nanokilede valmistamine

Sadestamisel kasutati läbivoolu tüüpi reaktorit. Lähteainetena sadestamiseks kasutati HfO_2 jaoks HfCl_4 ja O_3 ning PrO_x jaoks $\text{Pr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ ($\text{Pr}(\text{thd})_3$) (ingl. k. *Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)praseodymium*) ja O_3 . Kasvatuskambri temperatuur oli sadestamisel 325°C ja rõhk 2,1-2,3 mbar. Aurustumistemperatuurid vastavalt HfCl_4 -l 177°C ja $\text{Pr}(\text{thd})_3$ -l 175°C . Sadestamisel ühe tsükli jooksul kasutati HfO_2 -i ja PrO_x -i jaoks pulsiskeemi 5/2/5/5. Antud pulsiskeem tähendab, et HfCl_4 ja $\text{Pr}(\text{thd})_3$ pulsid kestsid 5 sekundit, järgnev puhastus 2 sekundit, O_3 pulss vastavalt 5 sekundit ja viimaks kambri puhastus 5 sekundit.

Tsükleid kokku liites vähimaks korduvaks süsteemiks saame supertsükli. Näiteks seeria C1320 kasvatamisel koosnes üks supertsükkel 10 HfO_2 -i ja 2 PrO_x -i kasvatustsüklist (tabel 2.1). HfO_2 -i ja PrO_x -i tsüklite suhted supertsükli ja supertsüklite koguarv varieerusid erinevate sadestamiste vahel ning on kõikide käsitletud seeriade jaoks on välja toodud töö lõpus (lisa A.1).

Sadestamised jaotati kaheks seeriaks. Esimeses seerias hoiti PrO_x -i tsüklite arv konstantsena ja varieeriti HfO_2 -i tsüklite arvu ühes supertsükli, teises seerias hoiti HfO_2 -i tsüklite arv konstantsena ja varieeriti PrO_x -i tsüklite arvu supertsükli. Antud seeriade kasvatamise eesmärgiks oli leida optimaalne PrO_x ja HfO_2 tsüklite arv supertsükli, et saavutada maksimaalne fotoluminestsentsi intensiivsus. Igal sadestamisel kasutati kahte sorti aluseid, ränikristallil ja kvartsklaasil. Objektide numbrid joonistel ja tulemuste peatükis kajastavad TÜ FI Kiletehnoloogia labori AKS päevikus sadestamiste järjekorra numbreid.

Tabel 2.1: AKS meetodil valmistatud kilede kasvatustingimused ja eeskirjad.

Seeria number	Kasvatus- kambri temp.	Aurustu- mis temp. HfCl ₄ /Pr(thd)	O ₃ /O ₂ kogus	Tsüklite aeg	Tsüklite suhe supertsükli	Supertsük- lite arv
	C°	C°	g/m ³	s		
C1320	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	10 Hf :2 Pr	100
C1321	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	10 Hf :1 Pr	100
C1323	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	10 Hf :5 Pr	100
C1326	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	2 Hf :1 Pr	500
C1328	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	3 Hf :1 Pr	350
C1329	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	11 Hf :3 Pr	90
C1330	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	10 Hf :4 Pr	100

2.2 Lõõmutamine

Lõõmutamine viidi läbi õhu keskkonnas ja neljal temperatuuril: 500, 600, 700 ja 900 °C. Ahi kuumutati toatemperatuurist koos prooviga 50 minuti vältel kuni lõõmutuse temperatuurini, mida hoiti 60 minutit. Pärast seda jahutati proovid aeglaselt tagasi toatemperatuurini 75 minutiga. Pärast viimast lõõmutusetappi katsekeha hävines, mistõttu polnud võimalik enam kõrgematel temperatuuridel lõõmutust läbi viia.

2.3 Kilede analüüs

Kilede struktuuriline uuring viidi läbi kasutades RigakuTM SmartLab röntgendifraktomeetrit. Objektide koostis määrati kasutades röntgenfloresentsi RigakuTM ZSX-40 (tabel 2.2). Kilede murdumisnäitajad ja paksus mõõdeti kasutades spektroskoopilist ellipsomeetria meetodil SEMILAB GES-5E-ga.

Tabel 2.2: Objektide numbrid tsüklite suhtega supertsükli koos XRF tulemustega.

Objekt	Tsüklite suhe supertsükli	Hf	Pr	O ₂
		ug/cm ²	ug/cm ²	ug/cm ²
C1320 I	10 Hf :2 Pr	116.8	3.81	24.47
C1321 I	10 Hf :1 Pr	103	2.12	21.43
C1323 II	10 Hf :5 Pr	134.7	9.1	29.02
C1326 II	2 Hf :1 Pr	183.5	38.3	53.58
C1328 II	3 Hf :1 Pr	178.8	17.66	45.6
C1329 3	11 Hf :3 Pr	88.77	7.01	17.97
C1330 II	10 Hf :4 Pr	153.89	26.13	43.07

Kilede läbilaskvuste mõõtmiseks kasutati Jasco V-570 spektrofotomeetrit. Mõõtmised viidi läbi mõõtevahemikus 190-880 nm.

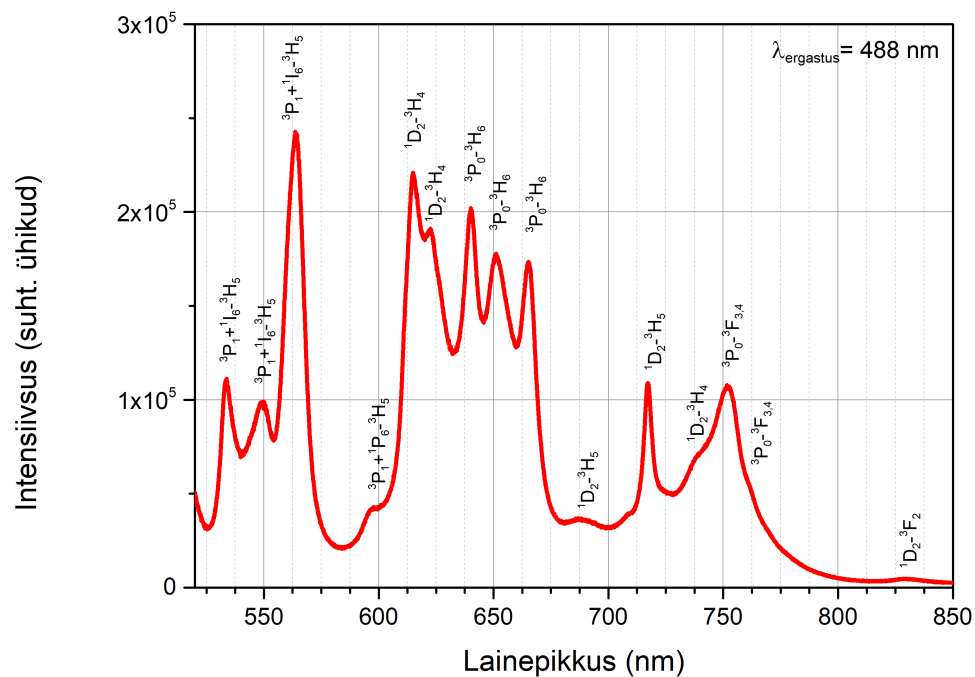
Fotoluminestsentsi mõõtmine viidi läbi Renishaw inVia mikroRaman spektromeetriga. Kilede ergastamiseks kasutati argoonlaserit lainepikkusel 488 ja 457 nm. Mõõtevahemikuks valiti 500 - 900 nm. Laserkiire fokuseerimiseks ning kiirguse kogumiseks kasutati 50x objektiivi.

Peatükk 3

Tulemused ja arutelu

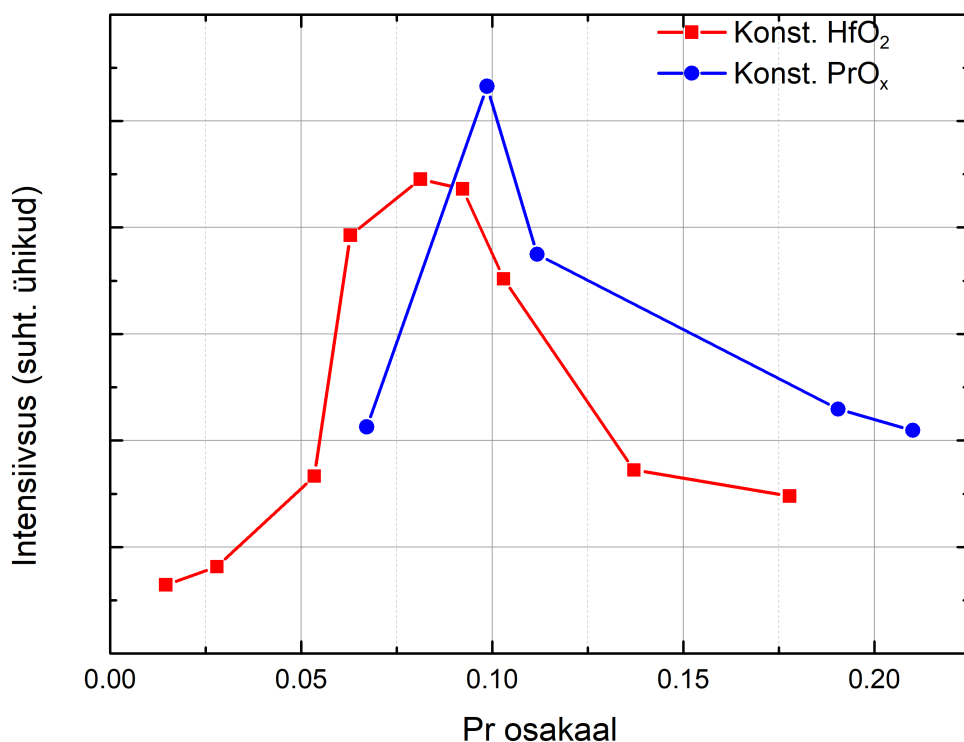
3.1 Fotoluminestsents

Parimate kiirgusomadustega $\text{HfO}_2\text{:Pr}$ ränikristallil kasvatatud kilede spektreid saab iseloomustada kolme kiirgusjoonte komplektiga, mis asuvad lainepikkustel 530 - 570 nm, 620 - 670 nm ja 720 - 860 nm (joonis 3.1). Registreeritud spektritel on näha lantanoididele iseloomulikud teravad ja intensiivsed jooned.



Joonis 3.1: Objekti c1329 3 mõõdetud fotoluminestsents.

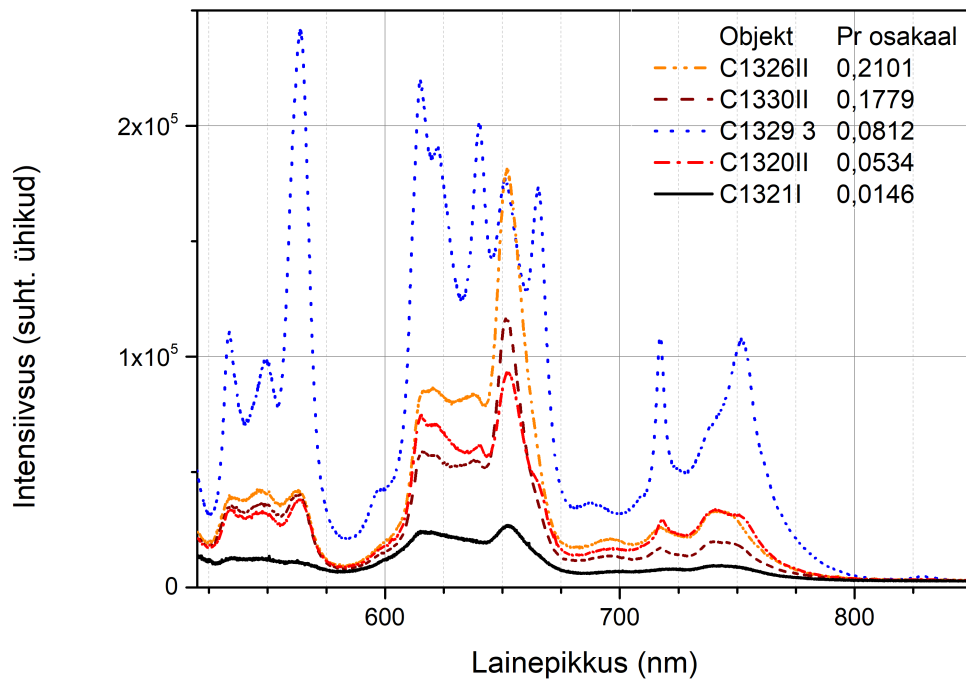
Tugeva fotoluminestsentsi saamiseks oleks vaja põhiainesse sisestada võimalikult palju Pr lisandit, kuid seda nii, et Pr ioonid üksteist liiga palju mõjutama ei hakkaks. Kui Pr aatomid asuvad üksteisele liiga lähedal, siis on võimalik, et ilmneb lisandaatomite vastasmõju (ingl. k. *cross-relaxation*), mille tulemusena kiirguslike üleminekute tõenäosus väheneb. Sõltuvalt sellest, kuidas oli HfO₂ ja PrO_x kile materjali viidud, omandasid fotoluminestsentsi intensiivsused maksimumi veidi erinevate Pr osakaalude juures (joonis 3.2). Tugevaimad kiirgajad olid konstantse HfO₂ seeria jaoks C1329 3, konstantse PrO_x seeria korral C1328II (joonis 3.2).



Joonis 3.2: Mõõdetud intensiivsused on normeeritud Pr hulga järgi kiledes. Pr osakaalu all mõeldakse Pr/(Pr+Hf) aatomsuhet kiles.

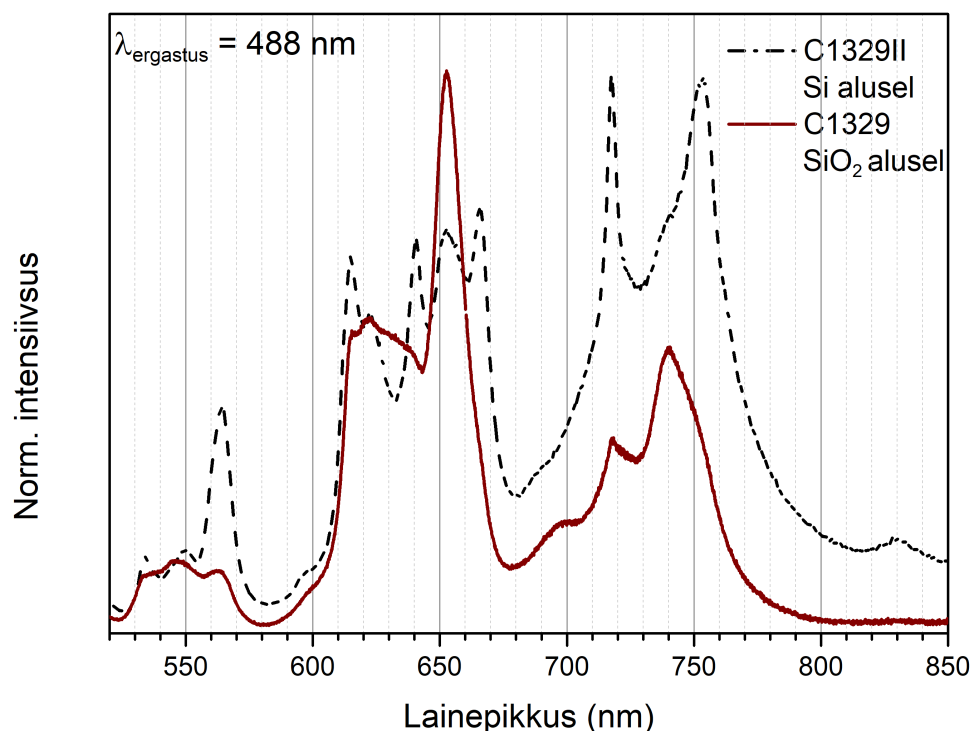
Kui võrrelda kahte erinevat seeriat, kus ühes hoiti HfO₂ ja teises PrO_x konstantsena, siis suurte Pr osakaaluga metalli aatomite seas näeme, et PrO_x seeria luminestsents on üldiselt veidi tugevam. Selle põhjuseks võib olla, et konstantse HfO₂ korral läksid PrO_x sadestustsüklite arv piisavalt suureks, et sadestatud Pr vahekiht oli üle ühe monokihi paks. Seetõttu Pr oli rohkem kokku surutud, mistõttu suurenes tõenäosus, et energia ei vabanenud enam luminestsentsina.

Pr osakaalu muutmine kiles muudab fotoluminestsentsi kogu intensiivsuse kõrval ka spektri kuju. Kui eelnevalt välja toodud fotoluminestsentsi spektrites (joonis 3.1) on kõigis kolmes komplektis mitu hästi eristatavat joont, siis kõrge ja madala Pr osakaalu juures sellist peenstruktuuri ei esine. Selgelt jäävad eristuma vaid üksikud piigid, kusjuures kõige intensiivsem on 650 nm juures asuv joon (joonis 3.3).



Joonis 3.3: Erinevate Pr sisaldustega proovide fotoluminestsentsi spektrid. Peenstruktuur on jälgitav ainult selliste proovide spektrites, millel on sobiv, suhteliselt kitsasse vahemikku langev Pr sisaldus.

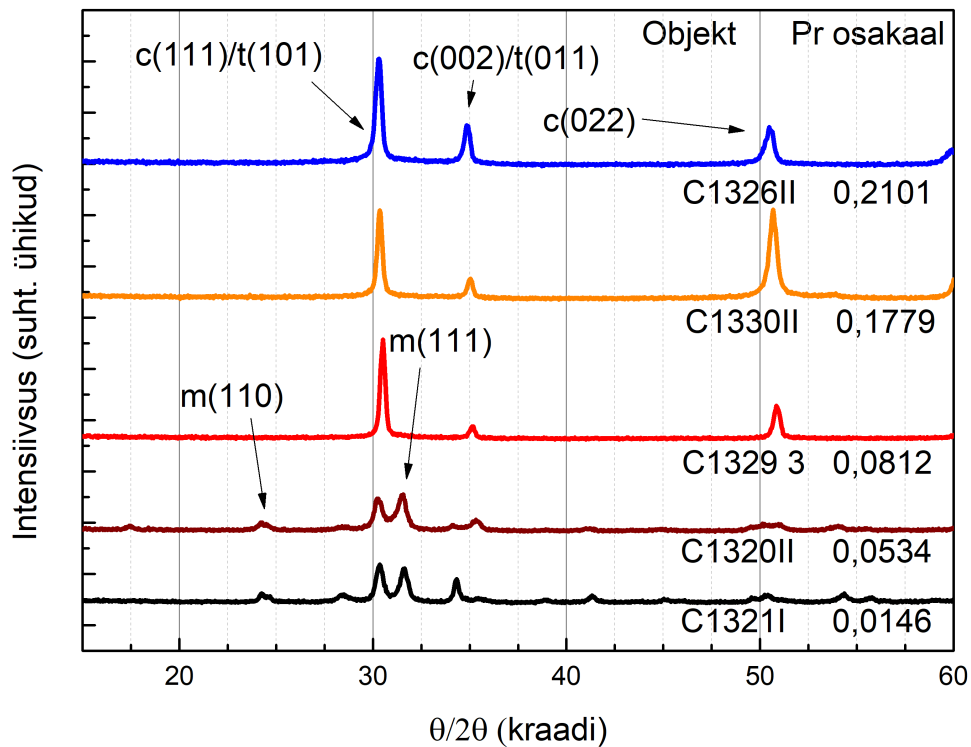
Iga seeriaga kasvatati ka ränikristalli kõrval objekt kvartsklaasil, et oleks võimalik uurida kilede neeldumist. Kuna ränikristalli ja kvartsklaasi omadused peaksid olema piisavalt lähedased, et antud alustel kasvatatud kiled ei erineks, siis ei tohiks olla suurt erinevust nii struktuuris kui fotoluminestsentsis. Küll aga mõõtmistest näeme, et fotoluminestsentsi spektri kuju on muutunud (joonis 3.4). Ränikristallil mõõdetud objektile iseloomulik spektri peenstruktuur on kadunud, kusjuures suurimad muudatused toimusid üleminekul lainepikkustel 565, 665 ja 752 nm, mis on märgatavalt vähenenud. Seetõttu on alust arvata, et ka kiles domineeriv faas võib erineda ning vajaks lisa uurimist.



Joonis 3.4: Seeria C1329 kasvatatud objektide fotoluminestsents sõltub tugevalt kasvatusel alusest.

3.2 Koostised ja struktuur

Objektide kristallstruktuure hinnati XRD analüüsi kaudu. Väikese Pr osakaaluga kiled sisaldavad erinevate faaside segu, milles põhiline on monokliinne faas. Veelgi on nende proovide difraktogrammides joon (joonis 3.5), mis võib pärineda kuubilise faasi tasanditelt $c(111)$, tetragonaalse faasi tasanditelt $t(101)$ või mõne ortorombilise faasi aatomitasanditelt. Pr osakaalu tõstmisel muutub domineerivaks faasiks kuubiline faas. Monokliinse faasi tasanditelt $m(110)$ ja $m(111)$ pärinevad jooned kaovad ning domineerima hakkavad üksnes kuubilise faasi difraktsioonijooned. Kuubilise faasi osakaalu suurenemist näitab ka tasandilt $c(022)$ pärinev joon. Täielikult ei saa välistada ka tetragonaalse faasi olemasolu nendes kiledes, sest tetragonaalse ja kuubilise faasi vahetada on keeruline paika panna, kuna mitu tetragonaalse faasi tasanditelt pärinevat joont langevad kokku kuubiliste faasi joontega.



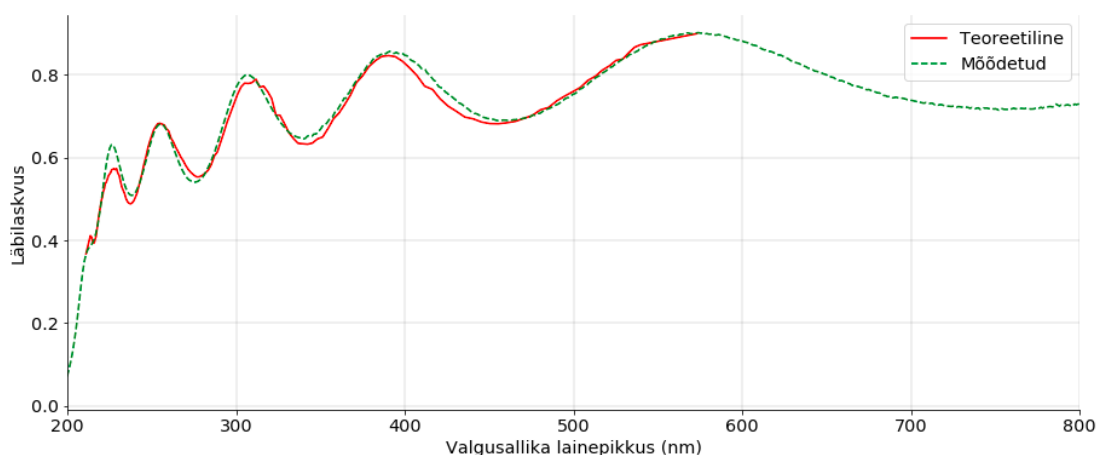
Joonis 3.5: AKS meetodil valmistatud $\text{HfO}_2\text{:Pr}$ nanokilede difraktogrammid.

Fotoluminestsentsi intensiivsuse maksimumi saavutamisel (joonis 3.5 objekt c1329 3) domineerib aines kuubiline faas. Veel võib leida ka tetragonaalset faasi, kuid selle kogust aines on keeruline hinnata eelnevalt välja toodud põhjustel.

3.3 Läbilaskvuste analüüs

Selleks, et kasutada antud kilesid optiliste katetena, on vaja sobilik murdumisnäitaja. Murdumisnäitaja leidmiseks kasutasime spektroskoopilise ellipsomeetria kõrval ka läbilaskvuste analüüsimist, et kinnitada saadud tulemused.

Läbilaskvusspektreid analüüsiti kasutades Swanepoel'i pakutud mudelit, mis on loodud amorfse räni paksuse ja murdumisnäitaja arvutamiseks [19]. Selle mudeliga arvutatud läbilaskvusspektreid võrreldi kvartsi peal kasvatatud objekti C1328 mõõtetulemustega (joonis 3.6).



Joonis 3.6: Objekti C1328 kvartsile kasvatatud objekti teoreetiline ja mõõdetud läbilaskvused.

Teoreetilise ja eksperimentaalse kõvera vahel on näha erinevusi 250 nm lainepikkuste juures. Erinevuse põhjuseks võib olla energia neelamine Pr^{3+} iooni poolt. Pr^{3+} on olemas neeldumismaksimumid 252 ja 279 nm peal, mistõttu osa footoni energiast neelatakse Pr^{3+} poolt [20]. Kasutatud mudel aga ei arvesta neeldumisi aines.

Tulemusena saadud murdumisnäitaja sõltuvus lainepikkusest on

$$n(\lambda) = 1,262 \cdot 10^4 \lambda^2 + 2,066. \quad (3.1)$$

Arvutuste põhjal saame murdumisnäitajateks lainepikkustel 633 ja 355 nm vastavalt $n_{633} = 2,10$ ja $n_{355} = 2,17$. Tulemused, mis saadi SE-ga samadel lainepikkustel on $n_{633} = 2,07$ ja $n_{355} = 2,16$ (Lisa A.3). Samuti oli läbilaskvusspektritest võimalik hinnata kile paksust. Ligikaudne paksus, mis saadi, oli 275 nm. Seda tulemust kinnitab SE-ga mõõdetud paksus, milleks oli 272 nm.

3.4 Värvus

Kilede fotoluminestsentsi punase värvi tooni on võimalik ka vähesel määral muuta. Värv toon on määratud kiiratava spektri kujuga, mistõttu kasvatatud kilede fotoluminestsentsi värvid erinevad üksteisest. Värv erinevuse saamiseks leidsime fotoluminestsentsi spektritele vastavad värvid. Spektrite muutmiseks värviks võeti aluseks koostatud mudel artiklist [21] ja modifitseeriti antud programmi sisendit, et oleks võimalik lugeda fotoluminestsentsi mõõtetulemusi.

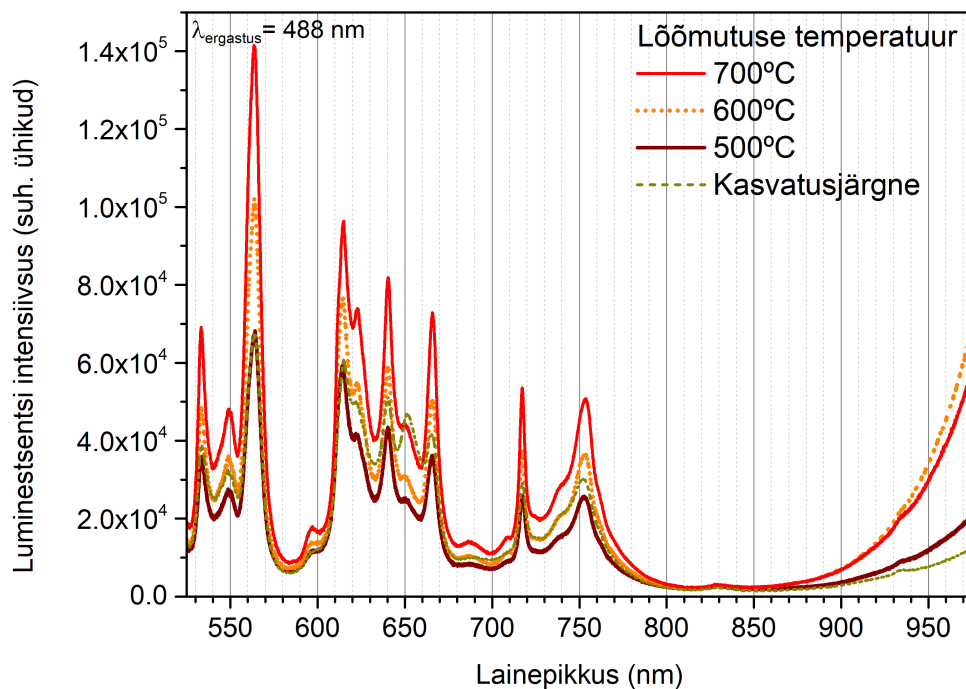


Joonis 3.7: Tugevaima fotoluminestsentsiga objektide kiirguse värvinäidised. Objektide värvide eristamiseks on välja toodud HEX värvikoodid.

Erinevust seeriate vahel on silmaga raske märgata, mistõttu on joonisele lisatud ka värvide HEX koodid (joonis 3.7). HEX kood on seitsmekohaline kood, mis kirjeldab värvi läbi kaheksasüsteemi. HEX kood algab # märgiga ning sellele järgneb kahekohaline punase, sellejärel roheline ja siis sinise väärtus. Joonisel esindatud objektid olid uuritutest kõige tugevama fotoluminestsentsi kiirgusega.

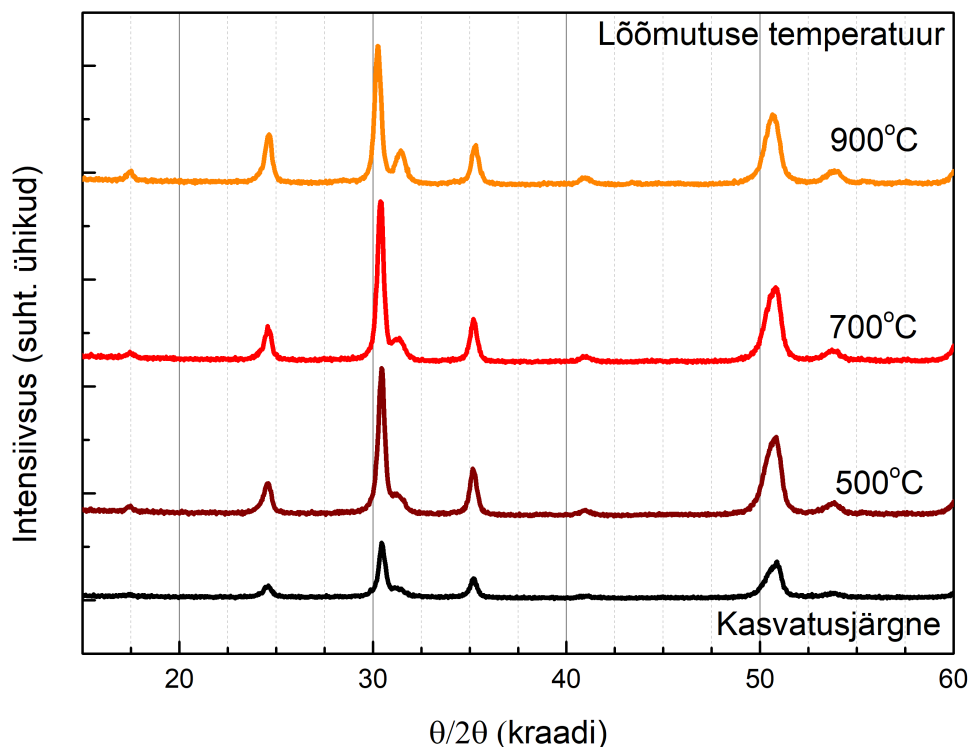
3.5 Lõõmutuse mõju

Lõõmutuse mõju kiledele uuriti objektidel C1323II, C1326I ja C1330II. Esimesena vaatleme objekti C1323II, mis on tugeva luminestsentsiga objekt. Samuti oli kasvatusjärgselt olemas spektril peenstruktuur (joonis 3.8).



Joonis 3.8: C1323II fotoluminestsentsi spektrid kasvatusjärgselt ja kolmel lõõmutusetapil.

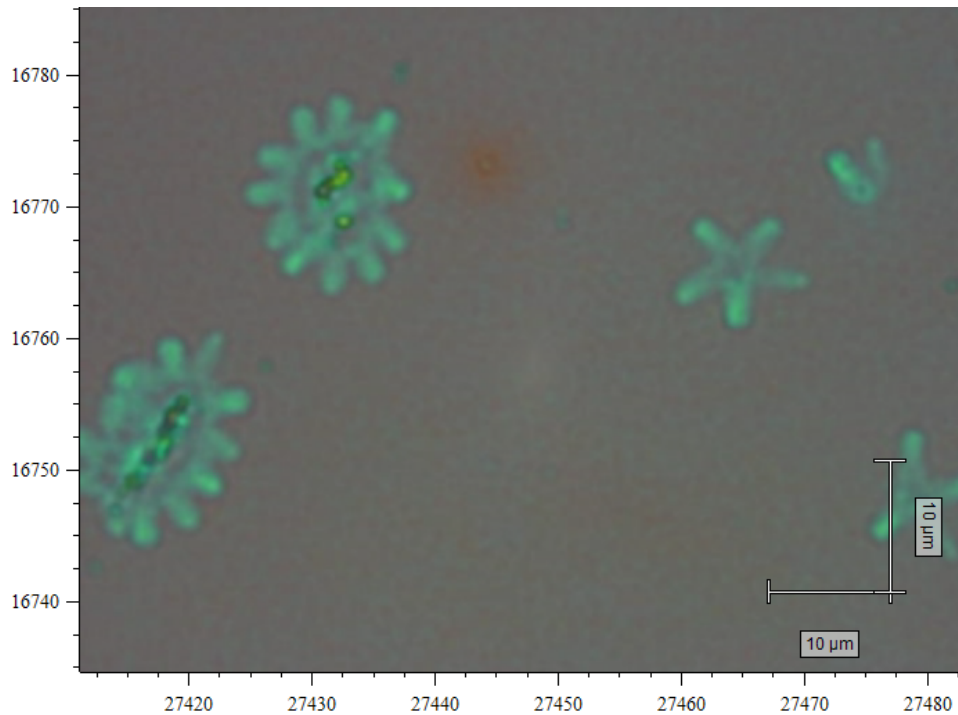
Lõõmutamine 500 °C juures fotoluminestsentsi spektrit oluliselt ei muutnud. Suurim erinevus oli 650 nm juures oleva joone intensiivsuse vähenemine. Selle joone kadumine tähendab, et väheneb $^3P_0 - ^3H_6$ energia üleminek. Lõõmutamise käigus muutuvad Pr ionide vahekaugused, mistõttu muutuvad eelistatud üleminekud. XRD tulemustest on näha, et joonte kõrgus muutus suuremaks. See tähendab, et aine muutus korrapärasemaks ehk kristallilisus suurenes (joonis 3.9).



Joonis 3.9: C1323II diffraktogrammid kasvatusjärgselt ja kolmel lõõmutusetapil.

Lõõmutamine 600 °C juures põhjustas fotoluminestsentsi intensiivsuse suurenemist (joonis 3.8). Spektri üldine kuju ei muutunud võrreldes eelneva lõõmutuse järel mõõdetud spektriga. Lõõmutamine 700 °C juures suurendas fotoluminestsentsi intensiivsust veelgi. Kõige rohkem mõjutas lõõmutus üleminekut $^3P_1 + ^1I_6 - ^3H_5$ (joonis 3.8). Objekti kristallilisus jäi samaks.

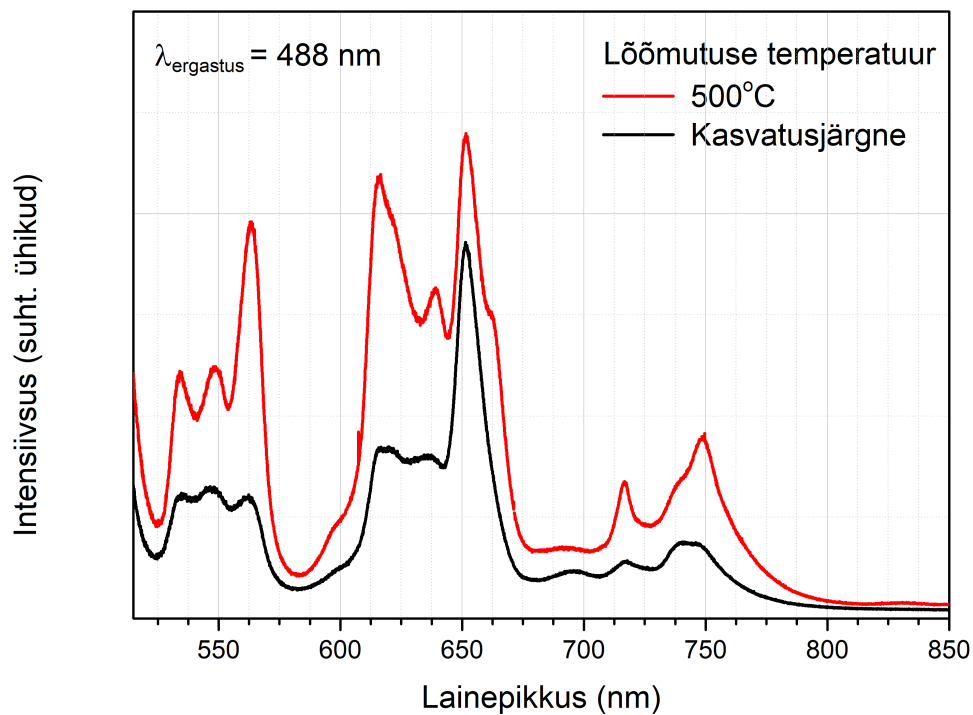
Lõõmutamine 900 °C juures vähendas fotoluminestsentsi intensiivsust. Selle lõõmutamise tulemusel suurenes märgatavalt monokliinse faasile omistavate difraktsioonijoonte suhteline intensiivsus (joonis 3.9). Lõõmutuse käigus ilmnid objektile kahjustused (pilt 3.10)



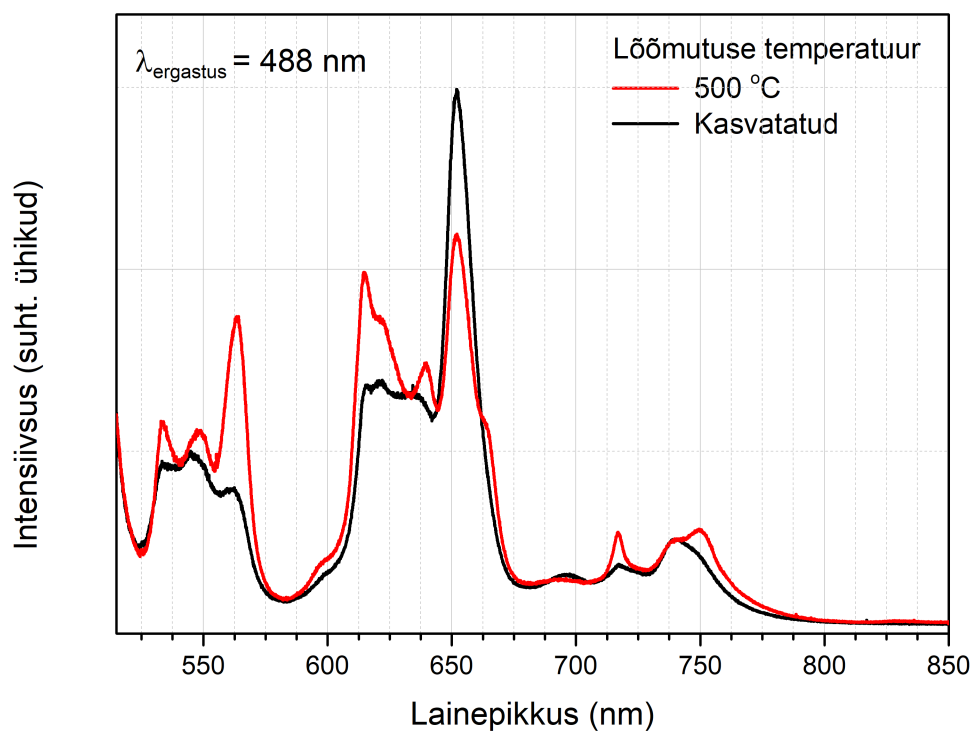
Joonis 3.10: Pildile on jäädvustatud lõõmutuse tagajärjel kilele tekkinud defektid.

Edasi vaatleme kahte objekti C1326I (joonis 3.11) ja C1330II (joonis 3.12). Antud objektide puhul on tegemist kõrge Pr osakaaluga kiledega, mistõttu kasvatusjärgselt puudub fotoluminestsentsi spektris peenstruktuur. Ainuke tugevalt eristuv joon on lainepikkusel 655 nm.

Lõõmutamisel 500°C juures kerkis esile mõlemas spektris eelnevalt puuduv peenstruktuur. Kõige rohkem suurenes joonte intensiivsus lainepikkustel 560 ja 610 nm. Objektil C1326I oli näha ühtlast intensiivsuse kasvu. Seevastu objektil C1330II intensiivsus tõusis märgatavalt vaid eelnevalt nimetatud kahel joonel ja joonel lainepikkusega 650 nm intensiivsus hoopis langes.



Joonis 3.11: C1326I fotoluminestsents kasvatusjärgselt ja peale lõõmutamist 500°C.

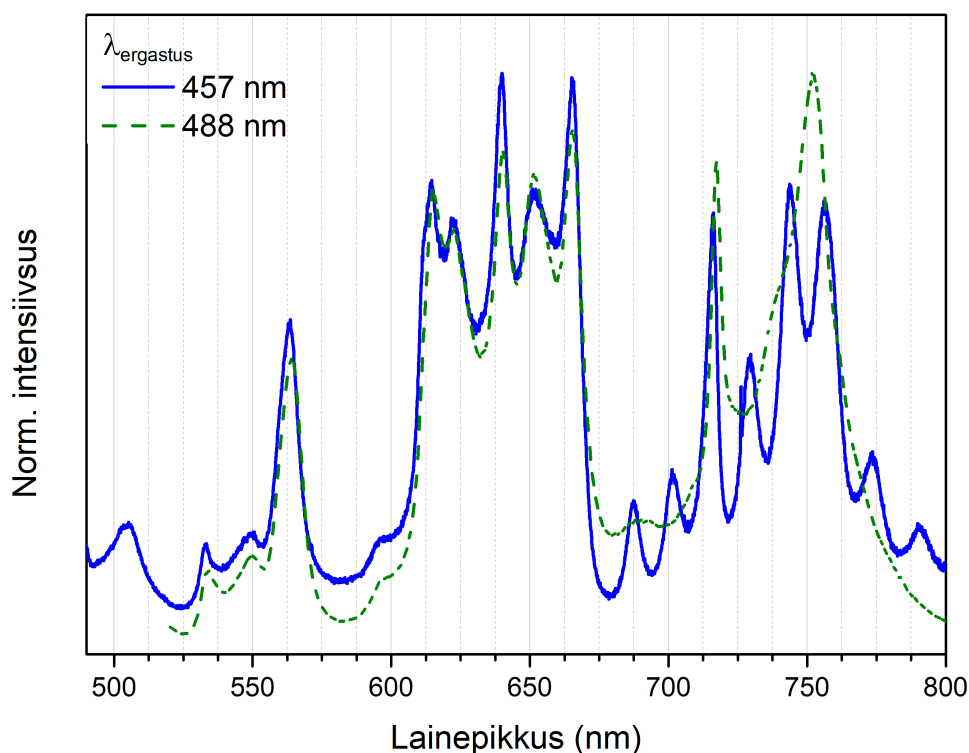


Joonis 3.12: C1330II fotoluminestsents kasvatusjärgselt ja peale lõõmutamist 500°C.

3.6 Fotoluminestsents 457 nm lainepikkusel

Eelnevad fotoluminestsentsi spektrid on mõõdetud 488 nm lainepikkusel. Kuna aga valgetes LED valgusallikates kasutatakse enamasti ergastamiseks kiirgusallikat, mis kiirgab lainepikkusel 450 nm, siis on ka tähtis, et fotoluminestsents töötaks antud olukorras. Selleks viidi läbi fotoluminestsentsi mõõtmised argooni laseriga lainepikkusel 457 nm.

Lainepikkusel 457 nm ergastamisel tuli filtri valikust sisse interferents alates 670 nm-st (joonis 3.13). Kahjuks paremat filtrit antud lainepikkusel laseriga ergastamisel ei olnud. Võttes näidiseks objekti c1329 3, näeme, et ergastamisel lainepikkusel 457 nm jäävad üleminekud spektris kuni 670 nm-ni alles. Lainepikkustel üle 670 nm ei ole võimalik täpselt võrrelda kahte spektrit. Antud tulemused tõestavad, et kilesid saab kasutada valguse konverteritena ergastatult lainepikkusel 457 nm.



Joonis 3.13: Objekti c1329 3 fotoluminestsents kahel erineval lainepikkusel ergastusega.

Peatükk 4

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti aatomkihtsadestamis meetodil valmistatud $\text{HfO}_2\text{:Pr}$ kilede fotoluminestsentsi sõltuvust kilede koostisest ja kristallstruktuurist. Töö eesmärgiks oli leida fotoluminestsentsi sõltuvus praseodüümi osakaalust ja kristallstruktuurist. Kilede koostist uuriti röntgenfluorestsentspektroskoopiaga ja struktuuri röntgendifraktsioonanalüüsiga. Kilede paksus mõõdeti spektroskoopilise ellipsomeetriaga ning spektroskoopilistes uuringuteks kasutati fotoluminestsentsi ja läbilaskvuste mõõtmist.

Valmistatud kilede analüüsist järeldus, et fotoluminestsentsi intensiivsus sõltub tugevalt praseodüümi osakaalust aines. Maksimaalne fotoluminestsentsi tugevus saavutati praseodüümi osakaaluga 7-10 % metalli aatomite kogu hulgas. Tugeva kiirgaja puhul domineerib aines kuubiline faas. Lõõmutusel kuni 700°C -ni suurenes kilede kristallilisus ning fotoluminestsentsi intensiivsus tõusis.

Töös uuritud $\text{HfO}_2\text{:Pr}$ kilede fotoluminestsentsi värvus oli tumepunane, mistõttu need sobiksid LED valgusallikate luminofoori punase valguse komponendi tugevdamiseks. Uuritud kile saab ergastada lainepikkusel 457 nm, mis on tüüpiline valge LED valgusallikas ergastav kiirgusallikas.

Edasi tuleks uurida kvartsklaasil kasvatatud objektide struktuuri, et selgitada välja fotoluminestsentsi erinevus ränikristallil kasvatatud objektidest.

Tänuavaldused

Avaldan suurt tänu oma juhendajatele Jaan Aarik, Laurits Puust ja Lauri Aarik igakülgse toetuse, nõuannete ja abi eest. Lisaks avaldan tänu Ilmo Sildosele toetuse ja nõuannete, Tea Avarmaale lõõmutuste ja Hugo Mänderile XRD mõõtmiste eest.

Läbiviidud uurimistööd finantseeris Eesti Teadusagentuur (projekt PSG448).

Kirjandus

- [1] JK. Kim J. Cho, JH. Park. White light-emitting diodes: History, progress, and future. *Laser Photonics Reviews*, 11(2), 2017.
- [2] Y. Liu S. Liu, P.Šun and T.Žhou. Warm white light with a high color-rendering index from a single gd3al4gao12:ce3+ transparent ceramic for high-power leds and lds. *ACS Applied Materials Interfaces*, 11(2):2130–2139, 2019.
- [3] T. Mercier J. Lucas, P. Lucas. *Introduction to Rare Earth Luminescent Materials*, pages 251–280. 12 2015.
- [4] M. Leskelä and M. Ritala. Atomic layer deposition (ald): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films*, 409(1):138 – 146, 2002.
- [5] Q. Liu J. Qiao, J.Žhao. Recent advances in solid-state led phosphors with thermally stable luminescence. *Journal of Rare Earths*, 37(6):565–572, 2019.
- [6] M. Kirm J. Aarik, H. Mänder. Optical characterization of hfo2 thin films grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 466:41–47, 2004.
- [7] B. Demoulin R. Demoulin. Origin of pr3+ luminescence in hafnium silicates films: combined atom probe tomography and tem investigations. *Nano Futures*, 2, 06 2018.
- [8] N.N. Greenwood and A. Earnshaw. 21 - titanium, zirconium and hafnium. In *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, pages 954 – 975. Butterworth-Heinemann, Oxford, second edition edition, 1997.
- [9] M.Šantiuste Savoini, B.Šantiuste. Optical characterization of pr3+ -doped yttria-stabilized zirconia single crystals. *Phys. Rev. B*, 56, 09 1997.
- [10] H.S. Nalwa. Handbook of thin film materials. In Hari [Singh Nalwa], editor, *Handbook of Thin Films*, pages 23 – 26. Academic Press, Burlington, 2002.
- [11] Z. Gao and P. Banerjee. Review article: Atomic layer deposition of doped zno films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 37(5):050802, 2019.

- [12] M. Mattinen M. Leskelä and M. Ritala. Review article: Atomic layer deposition of optoelectronic materials. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 37(3):030801, 2019.
- [13] V.Š. Ramachandran and James J. Beaudoin. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: Principles, techniques and applications. 2001.
- [14] A. Markowicz. An overview of quantification methods in energy-dispersive x-ray fluorescence analysis. *Pramana*, 76:321–329, 2011.
- [15] B. Beckoff. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [16] D. Gonçalves and E. Irene. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. *Química Nova*, 25, 11 2002.
- [17] J. N. Hilfiker. 5 - *In situ spectroscopic ellipsometry (SE) for characterization of thin film growth*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Woodhead Publishing, 2011.
- [18] M. N. Berberan-Santos B. Valeur. A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory. *Journal of Chemical Education - J CHEM EDUC*, 88, 03 2011.
- [19] R.Šwanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16(12), 1983.
- [20] V. Makhov C. Duan, P. A. Tanner. Emission and excitation spectra of ce³⁺ and pr³⁺ ions in hexafluoroelpasolite lattices. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(32):8870–8876, 2011.
- [21] Christian. Converting a spectrum to a colour. 2016.

Lisa A

Lisa 1. HfO₂:Pr kilede mõõtetulemused

Tabel A.1: HfO₂:Pr kilede kasvatustingimused ja -eeskirjad.

Seeria number	Kasvatuskambri temp.	Aurustamis temp. HfCl ₄ /Pr(thd)	O ₃ /O ₂ kogus	Tsüklite aeg	Tsüklite suhe supertsükliks	Supertsükli te arv
	C°	C°	g/m ³	s		
C1320	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	10 Hf :2 Pr	100
C1321	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	10 Hf :1 Pr	100
C1322	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	10 Hf :3 Pr	100
C1323	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	10 Hf :5 Pr	100
C1324	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	5 Hf :1 Pr	200
C1326	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	2 Hf :1 Pr	500
C1327	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	15 Hf :3 Pr	75
C1328	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	3 Hf :1 Pr	350
C1329	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	11 Hf :3 Pr	90
C1330	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	10 Hf :4 Pr	100
C1331	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	9 Hf :1 Pr	100
C1332	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	2 Hf :1 Pr	50
C1333	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	3 Hf :1 Pr	35
C1334	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	5 Hf :1 Pr	50
C1335	325	177/175	70	5/2/5/5	Hf	350
C1336	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	5 Hf :1 Pr	25
C1511	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	20 Hf : 6 Pr	50
C1513	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	20 Hf : 9 Pr	50
C1515	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	4 Hf : 1 Pr	250
C1514	325	177/175	70	5/2/5/5_5/2/2/5	18 Hf : 6 Pr	55

Tabel A.2: HfO₂:Pr kilede XRF tulemused.

Objekt	Tsüklite suhe supertsükliis	Hf	Pr	O2
		ug/cm ²	ug/cm ²	ug/cm ²
C1320 I	10 Hf :2 Pr	116.8	3.81	24.47
C1320 II	10 Hf :2 Pr	97.69	4.32	20.56
C1321 I	10 Hf :1 Pr	103	2.12	21.43
C1321 II	10 Hf :1 Pr	81	2.06	16.19
C1322 I	10 Hf :3 Pr	148	7.85	31.95
C1322 II	10 Hf :3 Pr	93.62	7.71	19.25
C1323 I	10 Hf :5 Pr	167.16	9.9	36.93
C1323 II	10 Hf :5 Pr	134.7	9.1	29.02
C1324 I	5 Hf :1 Pr	112.4	7.69	24.2
C1324 II	5 Hf :1 Pr	85.06	8.63	18.58
C1326 I	2 Hf :1 Pr	243	44.89	69.47
C1326 II	2 Hf :1 Pr	183.5	38.3	53.58
C1327 I	15 Hf :3 Pr	138.56	5.89	29.3
C1327 II	15 Hf :3 Pr	114.94	6.1	24.3
C1328 I	3 Hf :1 Pr	238.7	20.5	68.1
C1328 II	3 Hf :1 Pr	178.8	17.66	45.6
C1329 I	11 Hf :3 Pr	122.29	5.38	26.67
C1329 1	11 Hf :3 Pr	129.15	7.15	27.49
C1329 2	11 Hf :3 Pr	114.45	6.57	23.26
C1329 II	11 Hf :3 Pr	116.57	6.81	24.1
C1329 3	11 Hf :3 Pr	88.77	7.01	17.97
C1330 I	10 Hf :4 Pr	219.7	27.4	62.65
C1330 II	10 Hf :4 Pr	153.89	26.13	43.07
C1331 I	9 Hf :1 Pr	82.82	3.18	16.58
C1331 II	9 Hf :1 Pr	64.69	3.53	12.72
C1332 I	2 Hf :1 Pr	12.48	3.27	2.7
C1332 II	2 Hf :1 Pr	10.26	3.06	2.09
C1333 I	3 Hf :1 Pr	13.55	2.18	2.62
C1333 II	3 Hf :1 Pr	10.42	2.16	2
C1334 I	5 Hf :1 Pr	40.7	2.89	7.8
C1334 II	5 Hf :1 Pr	25.93	2.78	4.95
C1335 I	Hf	48.56	--	9.02
C1335 II	Hf	39.65	--	7.37
C1336 I	5 Hf :1 Pr	12.63	1.32	2.35
C1336 II	5 Hf :1 Pr	9.86	1.48	1.85
C1511 9A	20 Hf : 6 Pr	164.5392	10.3756	39.2711
C1511 6A	20 Hf : 6 Pr	174.0151	9.514	41.3898
C1511 3A	20 Hf : 6 Pr	200.9616	10.9765	47.8525
C1513 3A	20 Hf : 9 Pr	178.7597	13.3384	42.8438
C1513 9A	20 Hf : 9 Pr	137.6835	10.0302	32.5618
C1515 3A	4 Hf : 1 Pr	273.7328	15.4634	66.3984
C1515 9B	4 Hf : 1 Pr	186.8461	9.8613	44.3519
C1514 3A	18 Hf : 6 Pr	144.7926	8.8668	34.3134
C1514 9A	18 Hf : 6 Pr	101.8736	6.1968	22.9875

Tabel A.3: HfO₂:Pr kilede spektroskoopilise ellipsomeetria tulemused.

Objekt	Murdumisnäitaja			Paksus (nm)
	$\lambda = 248 \text{ nm}$	$\lambda = 365 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$	
C1326	2.3086	2.1183	2.0381	335.5
C1327	2.3272	2.1796	2.1104	136.4
C1328	2.3508	2.1546	2.0725	272
C1329	2.307	2.1659	2.0945	137.4
C1330	2.3263	2.1468	2.0663	266.9

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Karmo Peetermann,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Valguse muundamine aatomkihtsadestamise meetodil valmistatud $\text{HfO}_2\text{:Pr}$ kiledes, mille juhendajad on Jaan Aarik, emeriitprofessor, Laurits Puust, MSc ja Lauri Aarik, PhD, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. olen teadlik, et punktis 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Karmo Peetermann,

Tartu, 29. mai 2020. a.